Über p-Methoxy-5-phenyl-pentadienal-(1) und p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Vereinigten Friedrichs-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Kurt Gieseler
aus Warsleben.

Halle (Saale) 1927

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1927

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. D. Vorländer.
Korreferent: Prof. Dr. Weitz.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

A. Einleitung und theoretischer Teil 1
B. Experimenteller Teil 5
I. p-Methoxyzimtaldehyd und dessen Abkömmlinge 5
1. Darstellung des p-Methoxyzimtaldehyds 5
2. Kondensationsprodukte mit Aminen 6
3. Kondensationsprodukte mit Ketonen 9
4. Kondensationsprodukte mit Malonsäure 12
a) p-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure 12
b) allo-p-Methoxycinnamylidenessigsäure 14
c) p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure 16
d) Anlagerung von Brom und Wasserstoff 19
e) Belichtung mit ultraviolettem Licht 21
II. p-Methoxy-phenyl-pentadienal und dessen Abkömmlinge 22
1. Darstellung des p-Methoxy-phenyl-pentadienals 22
2. Kondensationsprodukte mit Aminen 25

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544303_0046

A. Einleitung und theoretischer Teil.

Der Weg, durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Acetaldehyd zu Aldehyden zu gelangen, die in einer Seitenkette eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten, ist schon mehrmals mit Erfolg beschritten worden. Einhorn[1]) stellte so o-Nitrophenylpentadienal

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH - CHO$$

und Scholtz[2]) Piperonylpentadienal

$$CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH = CH - CH = CH - CHO$$

dar. In neuester Zeit untersuchte dann W. König[3]) die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei vinylenhomologen Aldehyden, besonders bei Homologen des Furfuracroleïns

$$C_4H_3O \cdot [CH = CH]_n \cdot CHO\,;\ n = 1, 2, 3..$$

Kurz vorher hatten Vorländer, E. Fischer und K. Kunze[4]) ihre Arbeiten über Vinylen-Homologe des Zimtaldehyds, das 5 [Phenyl] pentadienal (I) und das 7 [Phenyl] heptatrienal (I) veröffentlicht. Nachträglich stellte sich dann heraus, daß diese beiden Aldehyde schon von H. Engelberg[5]) dargestellt worden waren. Nach meinen Versuchen erwies sich das nach dem Verfahren von Kunze dargestellte Phenylpentadienal als identisch mit dem nach Engelbergs Methode gewonnenen Aldehyd. Die Kondensationsprodukte mit Aminen und Malonsäure zeigten die von Engelberg angegebenen Schmelzpunkte. Nur hatte dieser nicht darauf geachtet, daß die von ihm dargestellte Cinnamylidencrotonsäure $C_6H_5 [CH = CH]_3 \cdot COOH$ kristallin-flüssige Eigenschaften besaß. Kunze war es nicht gelungen, diese Säure in kristallisierter Form zu erhalten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Vorländer unternahm ich nun die Vinylen-Homologen des Anisaldehyds

---

[1]) B. **17**, 2026 [1884].
[2]) B. **28**, 1368 [1895].
[3]) B. **58**, 2559 [1925].
[4]) B. **58**, 1284 [1925].
[5]) Dissertation Berlin 1914.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 [CH = CH]_n \cdot CHO;\ n = 1, 2 \ldots$$

darzustellen, um an ihren Kondensationsprodukten mit Aminen, Ketonen und Malonsäure besonders die Steigerung der kristallin-flüssigen Eigenschaften zu untersuchen.

Als erstes Einwirkungsprodukt von Acetaldehyd auf Anisaldehyd in alkalischer Lösung wurde von Wiedemann und Scholtz[6]) der p-Methoxyzimtaldehyd gefunden. Die Ausbeuten bei dieser zeitraubenden Methode sind aber nicht gut, so daß bald zu dem Verfahren, das Scholtz zur Gewinnung von Piperonylpentadienal ausgearbeitet hatte und auch Engelberg zur Herstellung des Phenylpentadienals mit Erfolg verwendet hatte, übergegangen wurde. So konnten in wesentlich kürzerer Zeit größere Mengen des p-Methoxyzimtaldehyds erhalten werden und zur Kondensation mit Acetaldehyd weiter verwendet werden. Vorübergehend wurde auch versucht, vielleicht auftretende Isomere des p-Methoxyzimtaldehyds zu fassen, aber die von 5° zu 5° oder nach Schlierenbildungen getrennten Fraktionen ergaben mit Aminen nur die schon bekannten Derivate, und die aus Weingeist umkristallisierten Aldehyde selbst zeigten den schon von Scholtz angegebenen Schmelzpunkt. Die nicht vollständig zum Erstarren zu bringenden höheren Fraktionen waren Mischungen des p-Methoxyzimtaldehyds mit dem nun daraus wiederum durch Kondensation mit Acetaldehyd erhaltenen p-Methoxyphenylpentadienal.

Bei dieser Reaktion traten nun erhebliche Schwierigkeiten auf. Abgesehen davon, daß trotz Anwendung von viel Lösungsmittel sich immer wieder nach kurzer Zeit der größte Teil des angewendeten Aldehyds in fester Form abschied und so der Reaktion entzogen wurde, trat bei der stattfindenden Destillation unter vermindertem Drucke eine starke Verharzung im Kolben ein. Sehr häufig kam es dann noch vor, daß die Fraktion, die den gesuchten Aldehyd enthalten sollte, teilweise weiße Kristallblättchen ausschied, die nicht die Eigenschaften eines Aldehyds zeigten, sondern die einer Säure. Gereinigt erwies sich diese als identisch mit der auf anderem Wege dargestellten α-β Methoxyhydrocinnamylidenessigsäure.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH - COOH$$

Wenn diese Säure auch als unerwünschtes Nebenprodukt auftrat, so war sie doch zugleich ein Beweis für die Konstitution des entstandenen Aldehyds, aus dem sie nur durch Hydrierung und Oxydation entstanden sein konnte. Denn von Anfang an war sie nicht im verwendeten Aldehyd, konnte auch nicht in der Ätherlösung des Rohproduktes sein, da

[6]) B. **36**, 853 [1903].

dieses alkalisch ausgeäthert wurde. Der untrügliche Beweis dafür, daß die Säure sich erst bei der Destillation selbst auf irgendeine Art und Weise bildete, wurde dadurch erbracht, daß der mit Soda gereinigte Aldehyd bei nochmaliger Destillation wiederum Säure lieferte. Die schnelle Oxydation eines etwa gebildeten Methoxyphenylpentenals zur Säure ist gar nicht ohne Beispiel, denn Fischer[7]) erhielt bei der Darstellung des Phenylpentenals neben diesem Aldehyd bei Luftzutritt immer einen Teil der entsprechenden Säure.

Die Konstitution des gewonnenen p-Methoxyphenylpentadienals wurde dadurch bewiesen, daß bei der Oxydation mit Silberoxyd die bisher unbekannte p-Methoxycinnamylidenessigsäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH \cdot COOH$ entstand.

Die Kondensationsprodukte des Aldehyds mit Aminen zeigten der Verlängerung der Seitenkette mit den Doppelbindungen entsprechend auch stärker ausgeprägte kristallin-flüssige Eigenschaften und Farbvertiefungen. Beim Kondensieren mit Ketonen und Malonsäure entstanden allerdings nur harzige Produkte, die dann nicht näher untersucht wurden.

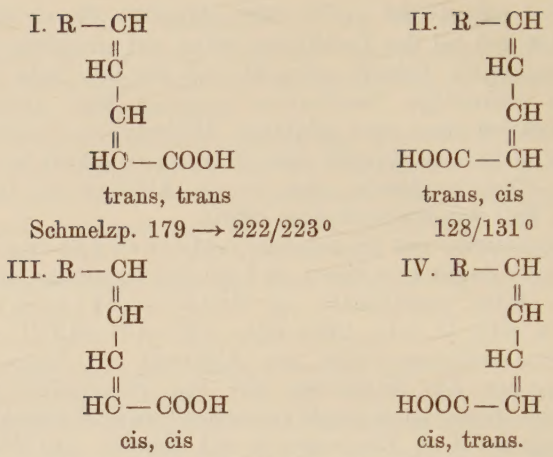
Die Ausbeute an p-Methoxyphenylpentadienal war immerhin so schlecht, daß an ein weiteres Kondensieren mit Acetaldehyd nicht gedacht werden konnte. Es traten aber bei der Gewinnung dieses Aldehyds schon höhersiedende Anteile des Rohöls auf, die Aldehydcharakter hatten und wahrscheinlich aus Methoxyphenylvaleraldehyd bestanden. Die Kondensationsprodukte dieser Fraktion mit Aminen, wenn sie bisweilen auch erst nach langem Stehen herauskamen, zeigten wohl eine Erhöhung der Schmelzpunkte und der kristallin-flüssigen Eigenschaften, addierten aber nicht mehr als 2 Br. Leider waren die Mengen dieses Aldehyds so gering, daß an eine nähere Konstitutionsbestimmung nicht gedacht werden konnte.

Ein besonderes Interesse beanspruchten die durch Kondensation des p-Methoxyzimtaldehyds mit Malonsäure erhaltenen Säuren: die p-Methoxycinnamylidenmalonsäure

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = C \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

und die hieraus durch CO_2-Abspaltung zu gewinnenden raumisomeren p-Methoxycinnamylidenessigsäuren. Bei diesen Säuren verlangt die Theorie bei der Anwesenheit von zwei konjugierten Doppelbindungen vier raumisomere Formen, die durch folgende Formeln auszudrücken sind ($R = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5$):

[7]) B. 31, 1993 [1898].



Die symmetrische Formel I kommt der stabilen p-Methoxycinnamylidenessigsäure (Schmelzp.: 179 → 222/223°) zu, was ohne weiteres aus dem Auftreten der kristallin-flüssigen Eigenschaften und der Umlagerung der übrigen Säuren in diese durch Sonnenlicht zu schließen ist. Bestätigt wird die Annahme der trans, trans-Stellung durch die Tatsache, daß die p-Methoxycinnamylidenessigsäure den höchsten Schmelzpunkt und die geringste Löslichkeit besitzt. Die Formel II entspricht der allo-Säure (Schmelzp.: 128/31°), denn diese entsteht neben der stabilen Form durch CO_2-Abspaltung aus der Dikarbonsäure. Die Isomerie kann also nur auf der verschiedenen Stellung der Carboxylgruppe zu R beruhen, denn auch bei der Reduktion mit Na-Amalgam entsteht aus beiden dieselbe β-γ Hydrosäure. Die Formeln III und IV müßten dann den durch Belichtung der p-Methoxycinnamylidenessigsäure mit ultraviolettem Licht gewonnenen beiden Isomeren (Schmelzp.: 106/111° und 90/96°) zukommen. Infolge der geringen zur Verfügung stehenden Mengen dieser Isomeren konnte aber eine genaue Bestätigung dieser Annahme nicht erbracht werden.

Bei der Reduktion der p-Methoxycinnamylidenessigsäure entstand mit Na-Amalgam die β-γ Methoxyhydrocinnamylidenessigsäure. Da die ungesättigte Bindung in β-γ Stellung zur Carboxylgruppe sich in labiler Form befindet, in α-β Stellung dagegen in stabiler, geht beim Kochen mit Natronlauge eine $\triangle^{2,3}$-Hydrosäure in eine $\triangle^{1,2}$-Hydrosäure über. Auch das wurde bestätigt, denn die Konstitution der umgelagerten Säure konnte durch Oxydation mit $KMnO_4$ einwandfrei festgestellt werden,

da Oxalsäure und p-Methoxyphenylpropionsäure als Oxydationsprodukte auftraten.

Eine vollkommene Hydrierung der Säure gelang mit Na-Amalgam nicht, dagegen wurde leicht das Tetrabromid erhalten. Die Ester der Säure zeigten keine Besonderheiten. Aus dem wenig haltbaren Chlorid der Säure wurde außer dem Anilid, Anisidid und Phenetidid auch das Piperidid dargestellt, um daran die Beziehungen zwischen Pfeffergeschmack und Konstitution, die in neuster Zeit von E. Ott[8]) und Staudinger[9]) untersucht worden sind, zu prüfen.

Das aus dem Säurechlorid der p-Methoxycinnamylidenessigsäure hergestellte Piperidid ergab sich als ein dickflüssiges Öl. Wie das Piperin selbst zeigte es auf die Zunge gebracht wenig Pfeffergeschmack, besaß jedoch in Wasser suspendiert einen ungemein scharfen, brennenden Geschmack.

B. Experimenteller Teil.

I. p-Methoxyzimtaldehyd und dessen Abkömmlinge.

1. Darstellung des p-Methoxyzimtaldehyds.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CHO$$

Anfangs habe ich den p-Methoxyzimtaldehyd nach dem Verfahren von Wiedemann und Scholtz[1]) dargestellt.

23 g Anisaldehyd werden in 150 ccm Weingeist gelöst und dann mit 800 ccm Wasser, 25 ccm frisch destilliertem Acetaldehyd und 10 ccm 15% Natronlauge versetzt. Diese Mischung schüttelt man 6 Tage bei 14—18° C und einen Tag bei 25—30° C, säuert mit Essigsäure an, sättigt sie mit Kochsalz und äthert sie dann aus. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers destilliert man das zurückgebliebene Öl im Vakuum. Von 92 g Anisaldehyd habe ich 108 g Rohöl gewonnen, das einer Destillation bei 14—16 mm Druck unterworfen wurde. Bis fast 160° C geht nur unveränderter Anisaldehyd über. Die Fraktion von 170—190° enthält den gesuchten Aldehyd und erstarrt beim Erkalten. Es empfiehlt sich aber diese noch einmal zu destillieren, wobei der Aldehyd innerhalb weniger Grade (178—182° C bei 14—16 mm) übergeht. Die Ausbeute beträgt 15% der Theorie und wird durch größere

[8]) B. **55**, 2653 [1922].
[9]) B. **56**, 699 [1923].
[1]) B. **36**, 853 [1903].

Mengen Acetaldehyd nicht wesentlich erhöht, bei Anwendung weniger Alkalis wird sie z. T. besser.

Eine weitaus schnellere und bessere Darstellungsweise ist die ähnlich der von Scholtz[2]) angegebenen Gewinnung von Piperonylpentadienal, nach der auch Engelberg[3]) das Phenylpentadienal aus Zimtaldehyd und Acetaldehyd gewonnen hat.

Zu einer Lösung von 100 g Anisaldehyd in 200 ccm Weingeist gibt man 100 g 50% wäßrigen Acetaldehyd. Statt Weingeist habe ich später mit bestem Erfolg immer Methylalkohol oder mit Benzol vergällten Weingeist angewendet. Darauf fügt man unter Kühlung (5—10° C) langsam 100 g 5% Natronlauge hinzu. Nach 2—3 stündigem Stehen des Gemischs in der Kälte trübt sich dieses immer mehr und mehr, und nach etwa 5 Stunden hat sich ein rötlichgelbes Öl am Grunde abgeschieden, das nach mehrmaligem Waschen mit Wasser in Äther aufgenommen wird. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhält man etwa 110 g Rohprodukt, das nun unter vermindertem Drucke destilliert wird. Bei 8—10 mm gehen bis 160° 60 g Anisaldehyd über, vorher kann man etwas Aldol beobachten. Von 160—180° gewinnt man 23 g p-Methoxyzimtaldehyd und bis 215° noch etwa 2 g eines rotbraunen Öls, das p-Methoxyphenylpentadienal und eine bisweilen in farblosen Blättchen auskristallisierende ungesättigte Säure enthält. Im Destillierkolben bleibt ein Rückstand eines dunkelbraunen, erstarrenden, spröden Harzes. Bei der zweiten Destillation der Fraktion von 160—180° gewinnt man 19 g reinen p-Methoxyzimtaldehyd, der innerhalb 165—169° bei 8—10 mm übergeht. Kristallisiert man ihn aus Weingeist um, so erhält man gelblich-weiße Blättchen, die bei 58° C schmelzen.

2. Kondensationsprodukte mit Aminen.

Zur Herstellung der folgenden Kondensationsprodukte wurden immer molekulare Mengen des Aldehyds und des Amins in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nach kurzer Zeit schied sich dann das Einwirkungsprodukt aus, dessen Ausbeute fast quantitativ war. Eine große Zahl dieser Derivate ist schon von Ernst Fischer[4]) dargestellt worden, so z. B. die Verbindungen des Aldehyds mit Anilin, p-Toluidin, p-Anisidin, p-Phenetidin, p-Aminoazobenzol, p-Aminobenzoesäure, aber zum Teil nicht analysiert worden. Die von ihm gefundenen Schmelzpunkte sind jedesmal in [] angegeben.

[2]) B. **28**, 1368 [1895].
[3]) Dissertation Berlin 1914.
[4]) Dissertation Halle.

p-Methoxycinnamyliden-anilin

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N \cdot C_6H_5$

Doppelbrechende, gelbe Blättchen, die aus Benzol umkristallisiert, bei 125° [122—124°] amorph aufschmelzen und nach geringer Unterkühlung erstarren. Mit konz. Schwefelsäure geben sie eine gelbe Färbung.

0,1106 g gaben 5,75 ccm Stickstoff bei 20° C und 752 mm: 5,98% N
Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$: 5,91% N.

p-Methoxycinnamyliden-p-toluidin

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

Doppelbrechende, hellgelbe Blättchen, die sich aus Alkohol gut umkristallisieren lassen und die Schmelzpunkte 126° → 138° [126/127 → 138°] zeigen. Werden sie aber aus Benzol umkristallisiert, liegen die Schmelzpunkte bei 122° und 129°. Die mikroskopische Untersuchung ergab eine enantiotrope kr.-fl. Schlierenphase, die bald wieder kristallin-fest erstarrt. Die Färbung mit konz. Schwefelsäure war orangerot.

0,1357 g gaben bei 20° C und 752 mm 6,50 ccm Stickst.: 5,53% N
Berechnet für $C_{17}H_{17}ON$: 5,58% N.

p-Methoxycinnamyliden-p-anisidin

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$

Das aus Weingeist umkristallisierte Produkt zeigt die Schmelzpunkte 167° → 180° [167/168 → 187/188]. Doppelbrechende, hellgelbe Kristallflitter, die beim Aufschmelzen eine enant. kr.-fl. Schlierenphase zeigen. Sie erstarren zunächst in einer dunklen, festen Phase, die beim Anwärmen in eine helle übergeht. Mit konz. Schwefelsäure färben sie sich orangerot.

0,1504 g gaben bei 19° und 749 mm 7,05 ccm Stickstoff: 5,40% N
Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N$: 5,28% N.

p-Methoxycinnamyliden-p-phenetidin

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$

Aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert schmelzen die hellgelben Blättchen bei 146° → 181° [148° → 189°]. Sie zeigen eine enant. kr.-fl. Schlierenphase, erstarren blättrig und geben mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

0,1227 g gaben bei 15° C und 742 mm 5,40 ccm Stickstoff: 5,10% N
Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N$: 4,98% N.

p-Methoxycinnamyliden-p-aminoazobenzol.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N - C_6H_4 \cdot N : N - C_6H_5$

Nach dem Umkristallisieren aus Benzol liegt der I. Schmelzpunkt bei 240°, der II. bei 168° [168° → 210°]. Die orangerote Substanz zeigt eine enant. kr.-fl. Schlierenphase und erstarrt kristallin-fest. Der obere Schmelzpunkt ist durch die eintretende Dunkelfärbung schwer erkennbar. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz tiefviolett.

0,1105 g gaben: 0,3131 g CO_2 : 77,3% C
: 0,0586 g H_2O : 5,9% H

0,1259 g gaben bei 22° C und 759 mm 13,6 ccm Stickstoff: 12,48% N

Berechnet für $C_{22}H_{19}ON_3$: 77,4% C; 5,6% H; 12,32% N.

p-Methoxycinnamyliden-p-aminobenzoesäure.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

Gelbe Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert bei 202° unter Zersetzung schmelzen [198 — 200° zersetzt].

0,1911 g gaben bei 20° C und 754 mm 8,10 ccm Stickstoff: 4,90% N

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N$: 4,98% N

p-Methoxycinnamyliden-p-aminobenzoesäure-äthylester.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$$

Aus Weingeist umkristallisiert schmilzt das gelbe Kristallpulver bei 97° und 129°. Die enant. kr.-fl. Phase zeigt an dünnen Schichten Neigung zur Aufrichtung.

0,1289 g gaben bei 17° und 740 mm 5,25 ccm Stickstoff: 4,67% N

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_3N$: 4,53% N

p-Methoxycinnamyliden-p-aminozimtsäure-äthylester.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - COOC_2H_5$$

Hellgelbe, spröde Kristallmasse ohne ersichtliche Struktur, die aus Benzol umkristallisiert bei 133/134° → 188° schmilzt. Unter Blasenbildung schmilzt die Substanz zur kr.-fl. Schlierenphase auf, der die amorphe Schmelze folgt. Beim Abkühlen erscheint zuerst die Schlierenphase, dann eine einachsig aufgerichtete zähe kr. Flüssigkeit, die an kleinen Tropfen schwarzes Kreuz und stärkere Unterkühlung zeigt.

a. fl. $\rightleftarrows$ kr. fl. I $\rightleftarrows$ kr. fl. II → kr. fest

Eine Stäbchenphase wird nicht sichtbar. Unter Deckglas sind beide krist. Flüssigkeiten einachsig aufgerichtet und optisch positiv.

0,1159 g gaben bei 19° und 755 mm 4,30 ccm Stickstoff: 4,31% N

Berechnet für $C_{21}H_{21}O_3N$: 4,18% N

p-Methoxycinnamyliden-β-Naphtylamin.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N \cdot C_{10}H_7$$

Längliche, gelbe Blättchen, die aus Benzol umkristallisiert bei 171° amorph aufschmelzen. Beim Abkühlen zeigt sich eine monotrope kr.-fl. Schlierenphase.

0,1196 g gaben bei 15° C 746 mm 5,20 ccm Stickstoff: 5,05% N
Berechnet für $C_{20}H_{17}ON$: 4,88% N

p-Methoxycinnamyliden-p-aminophenol.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

Doppelbrechendes, schmutzig gelbes Kristallpulver, für das das geeignetste Umkristallisationsmittel ein Chloroform-Alkohol-Gemisch ist. In Aceton, Benzol und Chloroform ist es schwer löslich. Bei 196° schmilzt es zu einem dunkelbraunen Lack auf, der erst beim Anwärmen kristallisiert.

0,1287 g gaben bei 19° und 752 mm 6,30 ccm Stickstoff: 5,66% N
Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$: 5,53% N

3. Kondensationsprodukte mit Ketonen.

p-Methoxycinnamyliden-aceton.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH - CO - CH_3$$

Zu einer Lösung von 0.5 g Aldehyd und 1.0 g Aceton in 10 ccm Methylalkohol und 5 ccm Wasser werden einige Tropfen 5% Natronlauge gesetzt. Nach kurzer Zeit schon scheidet sich besonders beim Schütteln eine hellgelbe Kristallmasse aus. Die gelben Blättchen lassen sich gut aus Methylalkohol umkristallisieren und schmelzen bei 107—108° klar auf. Pfeiffer[5]) gibt denselben Schmelzpunkt an.

pp'Dimethoxy-dicinnamyliden-aceton.

$$[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH]_2 - CO$$

1,0 g Aldehyd werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und mit 0,2 g Aceton (½ Mol.) und 1 ccm 5% Natronlauge versetzt. Nach einigen Stunden scheiden sich Flocken ab, die aus Aceton, oder Chloroform und Alkohol umkristallisiert werden. Die grau glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkte 168 → 183° sind, sind enant. kr.-fl. und erstarren nach kurzer Unterkühlung in dunklen Sphärolithen. Sie sind sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Äther. Pfeiffer[6]) beschreibt diesen Körper als hell-

[5]) Ann. 412, 327 [1916].
[6]) Ann. 412, 327 [1916].

grau glänzende Blättchen, die bei 167/168 trübe und bei 177/180° klar schmelzen.

0,1135 g gaben 0,3305 g CO_2; 0,0650 g H_2O

Gefunden: 79,44% C; 6,4% H

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3$: 79,77% C; 6,36% H

Die gelbe Lösung von 0,2201 g Dimethoxydicinnamyliden-aceton in Chloroform wurde bei Zusatz von Bromlösung anfangs dunkelgrün, später aber fast rein gelb. Bis zur vollständigen Bromierung wurden 0,428 g Br. verbraucht = 8,3 Br. Eine HBr-Entwicklung wurde auch beim Abdunsten der Lösung im Vakuumexsikkator nicht beobachtet. Dabei schieden sich gelbe Kristalle des Oktobromids ab, die sich aus Xylol umkristallisieren ließen und unter Zersetzung bei 164° schmolzen. Die Substanz hatte einen Bromgehalt von 64,2%, während sich für das Oktobromid 64,9% Br. berechnen. 0,0911 g Substanz gaben 0,1374 g AgBr.

pp'Dimethoxy-dicinnamyliden-cyclopentanon.

$[CH_3 \cdot O \cdot C_3H_4 \cdot CH = CH - CH =]_2C_5H_4O$

Eine Lösung von 1,0 g Aldehyd in 10 ccm Methanol wird mit 0,25 g Cyclopentanon (1/2 Mol.) und 1 ccm verdünnte Natronlauge versetzt. Es scheidet sich bald ein roter Niederschlag ab, der sich aus Eisessig oder Chloroform-Alkohol umkristallisieren läßt. Die orangeroten Nadeln löschen schief aus und schmelzen nach kurzem Sintern bei 237° amorph auf. Beim Abkühlen tritt an kleinen Tropfen bei hinreichender Unterkühlung eine monotrope kr.-fl. Phase auf.

0,1104 g gaben 0,3257 g CO_2 : 80,49% C

0,0666 g H_2O: 6,7% H

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_3$ 80,64% C; 6,45% H

Bei der Brom-Anlagerung entstehen zuerst grüne Addukte, dann wird die Lösung gelb und entwickelt HBr.

pp'Dimethoxy-dicinnamyliden-cyclohexanon.

$[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH =]_2\ C_6H_6O$

Zu einer Lösung von 1,0 g Aldehyd in 10 ccm Methanol gibt man 0,3 g Cyclohexanon (1/2 Mol.) und dann 1 ccm 5% Natronlauge. Nach einiger Zeit scheiden sich dunkelgelbe Flocken ab, die man aus Aceton oder Chloroform-Alkohol umkristallisiert. Die orangegelben Nädelchen löschen grade aus, schmelzen bei 201 → 211/212°, sind enant. kr.-fl. und erstarren in breiten, dunklen Strahlen. Die Bildung einer zweiten festen Form ist möglich.

0,1104 g gaben 0,3258 g CO_2 : 80,53% C

0,0680 g H_2O: 6,89% H

Berechnet für $C_{26}H_{26}O_3$: 80,8% C; 6,75% H

Die Brom Anlagerung zeigt dieselben Erscheinungen wie oben beim Dimethoxy-dicinnamyliden-cylcopentanon. Beim Abdunsten erhielt ich farblose Blättchen, die an der Luft schnell grün wurden.

p-Methoxycinnamyliden-acetophenon.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Die Lösung von 0,75 g Acetophenon und 1,0 g Aldehyd in 5 ccm Weingeist wird mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt und geschüttelt. Nach wenigen Minuten erstarrt die Lösung zu einem gelben Kristallbrei. Aus Weingeist umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 118°; nicht kr.-fl. Wiedemann und Scholtz[7]) geben ebenfalls 118° als Schmelzpunkt an.

0,1184 g gaben 0,3547 g CO_2 : 81,7% C
0,0650 g H_2O : 6,1% H

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2$: 81,81% C; 6,06% H

p-Methoxycinnamyliden-p-oxyacetophenon.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

Eine Eisessiglösung von 0,8 g p-Oxyacetophenon und 1,0 g Aldehyd wird mit trockenem HCl Gas gesättigt. Nach etwa 12 Stunden scheidet sich ein dunkelblauer Niederschlag ab. — Eine Cl-Bestimmung dieser blauen Nadeln (Schmelzpunkt 104°) zeigte, daß man es mit dem Monohydrochlorid des gesuchten Körpers zu tun hatte. — An der Luft entwickelt die Kristallmasse lebhaft HCl und wird so mit der Zeit von selbst, schneller durch Kochen mit Wasser schmutzig gelb. Aus Weingeist umkristallisiert schmelzen die gelben Kristalle bei 169° amorph auf. Beim Abkühlen kristallisieren sie nur zum kleinen Teil.

0,1342 g gaben 0,3798 g CO_2 : 77,2% C
0,0714 g H_2O: 5,9% H

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$: 77,15% C; 5,7% H

Löst man p-Methoxycinnamyliden-p-oxyacetophenon in konz. alkoholischer Natronlauge und versetzt mit etwas Äther, so scheidet sich das Natriumsalz in Form einer orangegelben Kristallmasse ab, die getrocknet bei 290° unter Zersetzung schmilzt.

Methylierung des Methoxycinnamyliden-p-oxyacetophenons.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$$

p-Methoxycinnamyliden-p-oxyacetophenon wird in wenig Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat versetzt. Beim Schütteln tritt

[7]) B. 36, 853 [1903].

nach einiger Zeit Lösung und Erwärmung auf, der dann die Ausscheidung eines gelben Kristallbreis folgt. Nach dem Waschen mit Alkali und Wasser, Umkristallisieren aus Weingeist erhält man lange, gelbe, doppelbrechende Nadeln, die bei 112° klar aufschmelzen und an kleinen Tropfen eine monotrope Schlierenphase zeigen.

Acetylierungsprodukt.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot OC \cdot CH_3$$

Erwärmt man p-Methoxycinnamyliden-p-oxyacetophenon in Essigsäurenahydrid mit einigen entwässerten Natriumacetatkristallen, so scheidet die Lösung alsbald eine gelbe Kristallmasse aus, die man am besten aus Weingeist umkristallisiert. Die langen, doppelbrechenden, verfilzten Nadeln schmelzen bei 134° und zeigen eine monotrope Schlierenphase. Sie erstarren in dunklen Kristallen.

0,1338 g gaben 0,3642 g CO_2 : 74,26% C
0,0672 g H_2O: 5,62% H
Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4$: 74,54% C; 5,59% H

Benzoylierungsprodukt.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH - CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5$$

Das in Natronlauge gelöste p-Methoxycinnamyliden-p-oxyacetophenon wird nach Zugabe von überschüssigem Benzoylchlorid erwärmt und geschüttelt. Beim Abkühlen scheiden sich schmutzig gelbe Nadeln aus, die aus Weingeist umkristallisiert bei 130° schmelzen. Auch sie zeigen eine monotrope Schlierenphase und erstarren in dunklen Kristallen.

4. Kondensationsprodukte mit Malonsäure.

a) p-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = C(COOH)_2$$

Wie Benzalmalonsäure aus Benzaldehyd und Malonsäure durch Erwärmen mit Eisessig dargestellt werden kann, habe ich versucht, die p-Methoxycinnamylidenmalonsäure aus p-Methoxyzimtaldehyd und Malonsäure zu gewinnen.

3,0 g Aldehyd werden mit 3,0 g Malonsäure und 7 ccm Eisessig 16 Stunden lang in einem Wasserbade auf 50—60° C erwärmt. Erhöht man die Temperatur auf 90° C, so tritt alsbald eine CO_2 Entwicklung auf, so daß auch Methoxycinnamylidenessigsäure entsteht, die nur schwierig durch fraktionierte Kristallisation von der Dikarbonsäure zu trennen ist. Das Kondensationsprodukt wird in verdünnte Natronlauge gegossen, filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure in Form von

orangegelben Flocken, die aber bald ziegelrot werden, wieder gefällt. Kristallisiert man diese aus Wasser-Alkohol (1:1) um, so erhält man orangefarbene Nadeln, die sich bei 95—100° ziegelrot färben. Diese schmelzen unter Zersetzung bei 182°. Die Verschiedenheit der Farbe rührt davon her, daß die orangegelbe Säure $1 H_2O$ als Kristallwasser enthält. 0,6146 g dieser Form verloren bei längerem Erwärmen auf 100° und Aufbewahren über P_2O_5 0,0424 g an Gewicht, was genau 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. Säure entspricht. Auch aus den Analysen ist das deutlich ersichtlich.

Orange Form:

0,1264 g gaben 0,2731 g CO_2 : 58,94% C
0,0602 g H_2O : 5,32% H
0,1269 g gaben 0,2721 g CO_2 : 58,50% C
0,0621 g H_2O : 5,47% H
Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5$ $1 H_2O$: 58,65% C; 5,26% H

Rote Form:

0,1223 g gaben 0,2818 g CO_2 : 62,82% C
0,0573 g H_2O : 5,2% H
Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5$: 62,94% C; 4,84% H

Die Äquivalentgewichtsbestimmung der roten Form ergab 123,1 statt 124. 0,0972 g Säure verbrauchten 14,70 ccm Natronlauge (f. = 0,0533).

Wendet man alkoholisches Ammoniak als Kondensationsmittel an, so ist die Ausbeute an Säure bedeutend besser. 1,6 g Aldehyd und 1,3 g Malonsäure werden mit 1 ccm konz. Ammoniak (s = 0,925) und 5 ccm Alkohol auf einem lebhaft siedenden Wasserbade 10—15 Minuten erwärmt, wobei der Alkohol fast vollkommen verjagt und keine CO_2 Entwicklung beobachtet wird. Das Reaktionsprodukt, das beim Abkühlen erstarrt, wird in verd. Natronlauge gelöst und wie oben behandelt. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

CO_2 Abspaltung.

Um aus der Dikarbonsäure die Monokarbonsäure herzustellen, habe ich jene im Schwefelsäurebad auf 180—190° und 190—200° erhitzt. Unter starkem Aufschäumen entweicht CO_2, doch geht die Zersetzung so weit, daß aus dem zurückbleibenden Öl die Monokarbonsäure nicht zu isolieren ist.

Ich habe dann die Dikarbonsäure mit etwas Pyridin 1 Stunde lang auf freier Flamme unter Rückfluß gekocht, wobei auch eine CO_2-Entwicklung auftritt. Das ölige Reaktionsprodukt gießt man in eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure, und die dabei abgeschiedenen gelben

Flocken kristallisiert man aus Aceton + Wasser um. Die hellgelben Nadeln zeigen die Schmelzpunkte 178 → 218/220° mit einer enant. kr.-fl. Schlierenphase. Sie haben sich mit der weiter unten dargestellten p-Methoxycinnamylidenessigsäure durchaus als identisch erwiesen.

Wendete ich statt Pyridin aber Essigsäureanhydrid oder besser noch Chinolin an, so erhielt ich neben der Monokarbonsäure, die kr.-fl. Eigenschaften zeigte, immer in größerer oder kleinerer Menge eine isomere Säure — die allo-Methoxycinnamylidenessigsäure — bei der die kr.-fl. Eigenschaften nicht auftraten.

b) allo-p-Methoxycinnamylidenessigsäure.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH$$
$$\|$$
$$HC - CH$$
$$\|$$
$$HOOC - CH.$$

Man erwärmt 1,5 g Dikarbonsäure mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid im Schwefelsäurebad 20 Minuten lang auf 130°. Bei 110° beginnt die CO_2-Entwicklung und wird bei 125° lebhaft. Nachdem man das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt hat, löst man es in verd. Natronlauge und filtriert von den braunen Rückständen ab. Durch verd. Schwefelsäure werden gelbe Flocken gefällt, die abgesaugt und gut auf einem Tonteller getrocknet werden. Dieses Rohprodukt (etwa 1 g) kocht man dann mit 100 ccm Petroläther einige Zeit am Rückflußkühler, wobei die allo-Säure vollkommen in Lösung geht, während von der anderen Säure nur geringe Mengen gelöst werden. Nach dem Abdunsten des Petroläthers hinterbleibt ein Rückstand von 0,4 g, den man aus ganz wenig Benzol umkristallisieren kann. Die so erhaltenen etwas gelb gefärbten Nadeln der allo-Säure schmelzen nach kurzem Sintern von 128°—130° amorph auf. Der unscharfe Schmelzpunkt beruht vielleicht z. T. darauf, daß die Säure beim Erhitzen bereits eine Umwandlung in die höher schmelzende stereoisomere Form erleidet. Unter dem Mikroskop sieht man, wie in der amorphen Schmelze einige Kristallnadeln ungeschmolzen bleiben. Bei der Unterkühlung der amorphen Schmelze bildet sich ein Kristallgerinnsel, das bei stärkerer Vergrößerung sphärolithisch-nadlig aussieht und nicht kr.-fl. ist. Nach wiederholtem Aufschmelzen vermehren sich diese höher schmelzenden nadligen Kristalle in der amorphen Schmelze. Die in Petroläther ungelöste Säure (0,6 g) zeigt nach dem Umkristallisieren aus Weingeist die Schmelzpunkte 178° → 221/222°.

Eine bessere Darstellungsweise ist die ähnlich der von Lieber-

mann[8]) angegebenen Gewinnung der allo-Cinnamylidenessigsäure. 5,0 g Dikarbonsäure verreibt man mit 2,5 g Chinolin (1 Mol.) in einem Reagenzglase, wobei die Masse als gelbes Chinolinsalz erstarrt. Beim Erwärmen auf 158—160° tritt starke CO_2-Entwicklung auf, die nach 17—20 Minuten beendet ist. Ein längeres Erhitzen ist nicht empfehlenswert. Das Reaktionsprodukt wird dann mit siedendem Äther ausgezogen und diese Lösung mit verd. Salzsäure bis zur Entfernung des Chinolins geschüttelt. Nachdem man darauf die Säure in verd. Soda gelöst und den Äther entfernt hat, reinigt man jene durch erneutes Ätherausschütteln. Mit verd. Salzsäure scheidet man dann die entstandene Monokarbonsäure in Form von gelblich-weißen Flocken ab, welche auf Ton und im Exsikkator getrocknet werden. Die Ausbeute an roher Säure beträgt etwa 1,8 g. Zur Trennung der Isomeren verfährt man nun ebenso wie oben oder man kocht das Rohprodukt mit 3 ccm Benzol, läßt erkalten, wobei etwa gelöste Methoxycinnamylidenessigsäure wieder auskristallisiert und dunstet die Mutterlauge ab. Es hinterbleibt ein Öl, das man durch Impfen oder durch Verreiben mit etwas Äther bald zum Erstarren bringen kann. Nach dem Umkristallisieren aus ganz wenig Benzol mit etwas Petroläther zeigt die allo-Säure den Schmelzpunkt 128°—131°. Aus 8 g Rohprodukt wurden so 2,5 g allo-Säure erhalten. Versuche durch Kondensation von p-Methoxyzimtaldehyd mit Malonsäure in Chinolinlösung die allo-Säure zu gewinnen, zeigten sehr schlechte Ausbeuten.

0,0590 g gaben 0,1524 g CO_2: 70,47% C
0,0370 g H_2O: 7,0% H

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$: 70,59% C; 5,9% H.

Die Äquivalentgewichtsbestimmung ergab 203,0 statt 204. 0,0608 g Säure verbrauchten 2,85 ccm Natronlauge (f = 0,10526).

Setzt man eine Benzollösung der allo-Säure, die mit einem Körnchen Jod versetzt ist, einige Zeit dem Sonnenlichte aus, so findet alsbald die Ausscheidung hellgelber Nadeln statt. Diese zeigen die Eigenschaften der kr.-fl. Substanzen und schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 180° → 218/220°. Unter dem Mikroskop haben sie sich als identisch mit der p-Methoxycinnamylidenessigsäure erwiesen.

Anlagerung von Brom und Wasserstoff an die allo-Säure.

0,1598 g der allo-Säure wurden in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und verbrauchten im Sonnenlicht 0,255 g Brom, was 4,1 Br ent-

[8]) B. **28**, 1438 [1895].

spräche. Nach beendeter Bromaddition ließ ich die Lösung im Vakuum abdunsten und erhielt dabei eine gelblich-weiße Kristallmasse, die von 130° an HBr entwickelte und bei 165° unter Zersetzung schmolz. Unter dem Mikroskop erstarrte die Schmelze wieder in Form doppelbrechender kurzer Nadeln, die man wiederholt ohne Zersetzung aufschmelzen konnte. Dieselbe Erscheinung wurde auch beim Tetrabromid der Methoxycinnamylidenessigsäure beobachtet. Das Tetrabromid der allo-Säure enthielt 60,13% Br statt 61,07% berechnet. 0,0857 g Substanz gaben 0,1212 g AgBr.

0,15 g allo-Säure wurden in Wasser (20 ccm) suspendiert und mit 10 g Na Amalgam versetzt, wobei sofortige Lösung eintrat. Unter Einleiten von CO_2 und Eiskühlung wurde dann die Säure 2 Stunden lang hydriert. Die gebildete Hydrosäure wurde dann mit verd. Salzsäure in Form weißer Flocken gefällt. Aus Wasser und etwas Weingeist umkristallisiert, schmelzen die silberglänzenden Blättchen bei 56—57°. Der Mischschmelzpunkt mit der weiter unten beschriebenen β-γ Methoxyhydrocinnamylidenessigsäure war 56—57°, und auch unter dem Mikroskop erwiesen diese beiden Säuren sich als identisch.

c) p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH$$
$$\|$$
$$HC - CH$$
$$\|$$
$$HC - COOH.$$

Man erwärmt in einem Kolben mit Steigrohr 15 g p-Methoxyzimtaldehyd, 15 g Malonsäure und 10 ccm Pyridin etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, wobei unter starkem Aufschäumen CO_2 entweicht. Nachdem man darauf noch einige Zeit, bis die Gasentwicklung vollkommen aufgehört hat, über freier Flamme erhitzt hat, gießt man das Reaktionsprodukt in eisgekühlte verd. Schwefelsäure. Die p-Methoxycinnamylidenessigsäure scheidet sich in Form von gelben Flocken ab, die beim Absaugen trotz wiederholten Waschens mit verd. Schwefelsäure und Wasser eine klebrige Masse bilden. Kristallisiert man aus Weingeist um, so erhält man etwa 5 g eines reinen Produktes. Ein Zusatz von etwas Piperidin bei der Kondensation erhöht die Ausbeute nicht.

Die analysenreine Säure hat die Schmelzpunkte 179° und 222/223°. Die schwach doppelbrechenden, gelben Nadeln zeigen eine enant. kr.-fl. Schlierenphase. Die amorphe Schmelze wird unter geringer Zersetzung erreicht, wobei der Geruch nach Anisaldehyd auftritt. Die Säure erstarrt in breiten Nadeln und gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangegelbe Färbung. Die Äquivalentgewichtsbestimmung ergab 204,0 und

204,7 statt 204. 0,0984 g Säure verbrauchten 9,05 ccm Natronlauge (f = 0,0533).

0,1086 g gaben 0,2800 g CO_2: 70,34% C
0,0660 g H_2O: 6,6% H
0,1083 g gaben 0,2803 g CO_2: 70,61% C
0,0624 g H_2O: 6,4% H
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$: 70,59% C; 5,9% H.

Methylester.

0,4 g der Säure werden mit 5 ccm Methylalkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Auflösung kristallisiert der Ester alsbald in Form von weißen Blättchen beim Erkalten aus. Aus Methylalkohol umkristallisiert, schmilzt er bei 125—126° klar auf; nicht kr.-fl. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1069 g gaben 0,2775 g CO_2: 70,8% C
0,0648 g H_2O: 6,6% H
Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$: 71,5% C; 6,4% H.

Äthylester.

0,4 g Säure werden mit 5 ccm absolutem Alkohol und wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Lösung und dem Erkalten neutralisiert man mit Soda, wobei sich der Ester erst ölig abscheidet, dann aber bald blättrig erstarrt. Aus Äthylalkohol umkristallisiert, schmilzt er bei 66—68°; nicht kr.-fl.

n-Propylester.

Die Darstellung erfolgt wie beim Äthylester. Aus Propylalkohol + Wasser umkristallisiert, zeigt er den Schmelzpunkt 47—49°; nicht kr.-fl.

Chlorid der Säure.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH - COCl.$$

Man erwärmt 1,0 g Säure mit 10 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid bis zur bald eintretenden vollständigen Lösung auf dem Wasserbade. Das überschüssige Thionylchlorid dampft man ab und entfernt die letzten Reste im Vakuumexsikkator. Aus der dunkelbraunen Mutterlauge scheidet sich bisweilen das Chlorid in Form leicht zersetzlicher, weißer, sternförmiger Nadeln ab, deren Schmelzpunkt, soweit er festzustellen war, bei 110° lag. Das Chlorid ist sehr leicht in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, und bei Umkristallisationsversuchen habe ich stets die freie Säure (Schmelzpunkt 222°)

erhalten. Zu den folgenden Versuchen habe ich deshalb sofort die Benzollösung des rohen Chlorids verwendet.

p-Methoxycinnamylidenessigsäure anilid.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH - CO \cdot HN \cdot C_6H_5$.

Das frisch dargestellte Säurechlorid wird sofort in Benzol gelöst und mit 2 Mol. Anilin versetzt. Die Lösung erstarrt zu einer hellgelben Kristallmasse, die abgesaugt, mit verd. HCl und Wasser gewaschen und aus Weingeist umkristallisiert wird. Die Substanz schmilzt bei 189° und ist nicht kr.-fl.

0,1775 g gaben bei 17° und 737 mm 8,05 ccm Stickstoff: 5,18% N.
Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N$: 5,02% N.

p-Methoxycinnamylidenessigsäure p-toluidid.

Die Darstellung erfolgt wie beim Anilid. Aus Weingeist oder Aceton umkristallisiert, schmelzen die zu Sternchen vereinigten, fast weißen Nadeln bei 214°. Beim Abkühlen tritt eine monotr. Schlierenphase auf.

0,1851 g gaben bei 18° und 743 mm 7,80 ccm Stickstoff: 4,81% N.
Berechnet für $C_{19}H_{19}O_2N$: 4,83% N.

p-Methoxycinnamylidenessigsäure p-anisidid.

Wie oben gewonnen und aus Weingeist umkristallisiert. Die Schmelzpunkte der weißlichen Nadeln sind 193 → 217/218° enant. kr.-fl.

0,1832 g gaben bei 17° und 737 mm 7,70 ccm Stickstoff: 4,70% N.
Berechnet für $C_{19}H_{19}O_3N$: 4,53% N.

p-Methoxycinnamylidenessigsäure p-phenetidid.

Weißliche Nadeln, die aus Weingeist umkristallisiert werden. Schmelzpunkt: 182 → 220° enant. kr.-fl.

0,1260 g gaben 0,3409 g CO_2: 73,81% C.
0,0788 g H_2O: 6,9% H.

0,1894 g gaben bei 18° und 750 mm 7,60 ccm Stickstoff: 4,64% N.
Berechnet für $C_{20}H_{21}O_3N$: 74,3% C; 6,5% H; 4,34% N.

Zum Vergleiche stellte ich das p-Anisidid und das p-Phenetidid der p-Methoxyzimtsäure dar. Das erste schmilzt bei 184/185°.

0,1216 g gaben 0,3205 g CO_2: 71,91% C.
0,0684 g H_2O: 6,31% H.

Berechnet: 72,08% C; 6,01% H.

Das p-Phenetidid schmilzt bei 180° klar auf. Beide zeigen keine kr.-fl. Eigenschaften.

Säurechlorid + Hydrochinon-monoäthyläther.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH - CO\boxed{Cl}$$
$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O\boxed{H}$$

1,0 g des Säurechlorids werden mit 0,6 g Hydrochinonmonoäthyläther in benzolischer Lösung zusammengebracht. Beim Erwärmen tritt HCl-Entwicklung auf, und nach längerem Stehen findet eine Ausscheidung von hellgelben Kristallen statt. Aus Aceton lassen sie sich gut umkristallisieren und haben dann die Schmelzpunkte 150° → 210/211°, enant. kr.-fl. Schlierenphase.

0,1340 g gaben 0,3638 g CO_2: 74,07% C.
0,0766 g H_2O: 6,4% H.
Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4$: 74,08% C; 6,17% H.

p-Methoxycinnamylidenessigsäure-piperidid.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH - CO \cdot NC_5H_{10}.$$

1,0 g des Säurechlorids werden in Benzol gelöst und mit 0,9 g Piperidin versetzt. Es tritt eine heftige Erwärmung ein, der eine Ausscheidung von weißen Flocken folgt, die aus salzsaurem Piperidin bestehen. Durch Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser entfernt man dies und erhält nach dem Abdunsten des Benzols ein dickflüssiges Öl, das nicht kristallisiert. Seine Suspension in viel Wasser schmeckt brennend und pfefferartig.

d) Anlagerung von Brom und Wasserstoff.

0,105 g der Säure, die in Chloroform gelöst waren, verbrauchten im Sonnenlicht 0,180 g Br = 4,2 Br. Beim Abdunsten der Chloroformlösung hinterblieb ein gelblichweißes Pulver, das sich nicht umkristallisieren ließ. Deshalb wurden zur Darstellung des Tetrabromids 1,0 g Säure in Chloroform nicht vollständig gelöst, mit Bromlösung versetzt, wobei dann völlige Lösung und später Ausscheidung eines weißen Kristallpulvers eintrat. Dieser Körper war von genügender Reinheit nach dem Waschen, schmolz unter starker Zersetzung bei 180° und hatte einen Bromgehalt von 61,44%. 0,0764 g Substanz gaben 0,1103 g AgBr. Für das Tetrabromid berechnen sich 61,07% Br. Unter dem Mikroskop zeigte er dieselben Erscheinungen wie das Tetrabromid der allo-Säure.

Anlagerung von Wasserstoff.

1,0 g Säure wurden mit 50 ccm Wasser und 50 g NaAmalgam in einer Pulverflasche unter Einleiten von CO_2 und Eiskühlung 2 Stunden

lang reduziert. Aus der alkalischen Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure ein Öl abgeschieden, das aber bald erstarrte. Aus viel Wasser ließ sich die gebildete Säure gut umkristallisieren. Die hellen, weißen Blättchen schmolzen bei 56—57° amorph auf, ohne kr.-fl. Eigenschaften zu zeigen. Dieselbe Säure wurde auch erhalten, wenn man das Na-Amalgam bei Zimmertemperatur ohne CO_2 einzuleiten einwirken ließ. Das Äquivalentgewicht wurde zu 200 gefunden, berechnet 206. 0,1089 g Säure verbrauchten 5,16 ccm Natronlauge (f = 0,10 526).

0,1242 g gaben 0,3172 g CO_2: 69,67% C.
0,0795 g H_2O: 7,1% H.
Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$: 69,9% C; 6,8% H.

Um die Lage der Doppelbindung zu bestimmen, wurde die gewonnene Säure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung oxydiert. Geschah dies mit 1 Mol. $KMnO_4$ und bei 0—5°, so entstand ein öliges Endprodukt, das vermutlich ein Lakton war und nicht näher untersucht wurde. Oxydierte man aber so lange, daß gerade ein geringer Überschuß von $KMnO_4$ blieb, entfernte diesen dann mit H_2O_2, so waren Oxalsäure und Anissäure nachweisbar. Diese beiden Säuren als Endprodukte ließen keinen genauen Schluß auf die Lage der Doppelbindung zu. Zum Vergleiche oxydierte ich aber die *β-γ* Hydrocinnamylidenessigsäure unter den gleichen Bedingungen und erhielt hierbei ebenfalls Oxalsäure und Benzoesäure. Der Schluß, daß bei der Reduktion der p-Methoxycinnamylidenessigsäure mit Na-Amalgam die *β-γ* Methoxyhydrocinnamylidenessigsäure entsteht [$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH - CH_2 \cdot COOH$], ist also durchaus berechtigt, ergibt sich aus dem Nachstehenden auch ganz einwandfrei.

Umlagerung der *β-γ* in die *α-β* ungesättigte Säure.

1,0 g der oben dargestellten Hydrosäure wurden mit 20 ccm 10% Natronlauge 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde dann in verd. Schwefelsäure gegossen, wobei sich sofort feste weiße Kristalle abschieden. Nach deren Entfernung kristallisierte bei weiterem Abkühlen aus der Mutterlauge ein Teil der ursprünglich angewendeten Säure nachträglich heraus. Die zuerst abgeschiedenen weißen Kristalle wurden aus Weingeist + Wasser (1:3) umkristallisiert. Die Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 136—138°. Die Ausbeute daran betrug nach vierstündigem Kochen etwa 30%, nach 6 Stunden etwa 50% der angewendeten Säure. Bei noch längerem Erhitzen ist die Bildung von Oxysäuren zu erwarten[9]). Das Äquivalentgewicht der umgelager-

[9]) Ann. **283**, 318 [1894].

ten Säure wurde zu 202 gefunden, statt 206 berechnet. 0,1128 g Säure verbrauchten 5,30 ccm Natronlauge (f = 0,10526).

0,1252 g gaben 0,3188 g CO_2 69,47% C.

0,0792 g H_2O: 7,0% H.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$: 69,9% C; 6,8% H.

Von dieser Säure ließ sich durch Oxydation mit $KMnO_4$ vollkommen eindeutig die Lage der Doppelbindung bestimmen. 0,4 g Säure wurden in verd. Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung mit 1½ Mol. $KMnO_4$ in 50 ccm Wasser oxydiert. Nach dem Absitzen des Manganschlammes wurde filtriert und mit verd. Salzsäure angesäuert. Im Filtrat ließ sich einwandfrei Oxalsäure nachweisen. Da beim Ansäuern sich keine wasserunlösliche Säure abgeschieden hatte, wurde das Filtrat ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine schmutzig weiße Säure, die aus Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 99° zeigte. Sie erwies sich als identisch mit der durch Reduktion der p-Methoxyzimtsäure hergestellten p-Methoxyhydrozimtsäure (Schmelzpunkt 101°). Der Mischschmelzpunkt beider war 101°.

Aus diesen beiden Oxydationsprodukten, Oxalsäure und p-Methoxyhydrozimtsäure, ergibt sich als Konstitution der mit Natronlauge umgelagerten Säure die einer α-β Methoxyhydrocinnamylidenessigsäure.

$$\begin{array}{r|l} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2\,CH & CH - COOH \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH & HOOC - COOH \end{array}$$

Da durch das Kochen mit Natronlauge eine Verschiebung der Doppelbindung nach der Karboxylgruppe zu eintritt, so ist das Ausgangsprodukt als β-γ ungesättigte Säure aufzufassen.

Ich habe auch versucht, ein vollständig hydriertes Produkt der p-Methoxycinnamylidenessigsäure darzustellen. Dazu behandelte ich 0,5 g der α-β ungesättigten Säure in 30 ccm Wasser mit 50 g Na-Amalgam bei Wasserbadtemperatur. Nach 4 stündigem Einwirken zeigte die durch Fällen mit verd. Schwefelsäure gewonnene Säure den Schmelzpunkt 113°. Nach nochmaligem 2 stündigem Behandeln mit Na-Amalgam sank der Schmelzpunkt der aus Weingeist umkristallisierten Säure auf 110—111°. Im Sonnenlicht verbrauchte diese Säure aber noch Brom und entfärbte auch Kaliumpermanganat noch nach einiger Zeit, so daß also keine vollkommene Reduktion eingetreten war.

e) Belichtung mit ultraviolettem Licht.

Nach Angaben von Stoermer[10]) wurde versucht, durch Be-

[10]) B. **44**, 637 [1911].

lichtung der p-Methoxycinnamylidenessigsäure mit den Strahlen einer Quecksilberlampe (Hanau) Isomere dieser Säure zu gewinnen.

2,7 g Säure wurden mit der äquivalenten Menge Soda in 60 ccm Wasser gelöst und in einem mit Quarzglas bedeckten Quarzkolben 120 Stunden lang, täglich 10 Stunden, den Strahlen einer Quecksilberlampe in etwa 30 cm Entfernung ausgesetzt. Das trotz Kühlung verdunstete Lösungsmittel wurde immer wieder erneuert. Nach einiger Zeit schieden sich an der Glaswand des Kolbens gelbe Flocken ab, deren Schmelzpunkt etwa 165/185° war, die aber nicht näher untersucht wurden. Nach 120 Stunden wurde die Lösung filtriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Säure in hellgelben Flocken abschied. Nach gutem Trocknen wurde dieses Rohprodukt (2,5 g) zweimal mit je 100 ccm Petroläther ausgekocht. Der in Petroläther unlösliche Teil bestand aus unveränderter Säure. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Rückstand (0,6 g), der nach dem Umkristallisieren aus ganz wenig Benzol und dann aus Aceton + Wasser sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch von langen weißlichen Nadeln und gelb gefärbten kompakten Drusen zu erkennen gab. Es gelang, diese beiden Formen mechanisch einigermaßen zu trennen. Die Nadeln erwiesen sich als unveränderte Säure (Schmelzpunkt 178° → 215°), die gelben Kristalle wurden zur Reinigung noch einmal aus Aceton + Wasser umkristallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt 90/96°. Sie schmolzen amorph auf und erstarrten erst nach Unterkühlung sehr langsam beim Anwärmen. Aus einer anderen Kristallisation schieden sich auch gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln ab, die aber bei 106/111° schmolzen. Infolge der geringen vorhandenen Mengen konnte eine nähere Untersuchung nicht stattfinden. Der Beweis, daß Isomere der p-Methoxycinnamylidenessigsäure vorlagen, wurde dadurch erbracht, daß die benzolische Lösung der oben dargestellten Säuren (Schmelzpunkt 90/96° und 106/111°) mit einem Körnchen Jod ultraviolettem Licht ausgesetzt wurde. Dabei schieden sich in beiden Fällen weißliche Nadeln ab, die sich als identisch mit der ursprünglich angewendeten Säure erwiesen.

II. p-Methoxy-phenyl-pentadienal und dessen Abkömmlinge.

1. Darstellung des p-Methoxy-phenyl-pentadienals.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH - CHO .$$

Eine Lösung von 50 g p-Methoxyzimtaldehyd in 200 ccm Weingeist oder Methanol wird auf 0—5° abgekühlt, möglichst ohne

daß sich schon fester Aldehyd abscheidet. Man fügt dann 25 ccm frisch bereiteten Acetaldehyd und 25 ccm Wasser unter Umrühren hinzu. Die Temperatur soll hierbei und später nicht über 10° steigen. Schließlich gießt man tropfenweise 40 g 7% Natronlauge unter Kühlung in das Gemisch und läßt dann unter häufigem Umschütteln 4—5 Stunden stehen. Es scheidet sich bald fester p-Methoxyzimtaldehyd aus. Nach weiterem etwa 1 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das abgeschiedene Produkt ölig und vermehrt sich nach Zusatz von Wasser und der zur Neutralisation gerade hinreichenden Menge Essigsäure noch bedeutend. Jetzt dekantiert man und wäscht einige Male mit Wasser nach. Darauf nimmt man das Rohprodukt in Äther auf, wäscht wiederum mit Wasser und trocknet die Ätherlösung dann mit entwässertem Natriumsulfat. Man erhält nach dem Verdampfen des Äthers etwa 50 g Rohöl, das man jetzt unter vermindertem Druck destilliert. Bei 9—11 mm gewinnt man von 160—180° übergehend etwa 30 g p-Methoxyzimtaldehyd zurück. Der gesuchte Aldehyd geht innerhalb 203—211° bei 9—11 mm über und läßt sich durch seine Schlierenbildung verhältnismäßig leicht vom Ausgangsaldehyd trennen. Die Ausbeute an p-Methoxyphenyl-pentadienal ist aber gering und beträgt nie mehr als 2,0 g. Es kommt bisweilen vor, daß schon bei dieser Fraktion wieder Schlierenbildungen auftreten, die aber nicht von einem noch höheren vinylenhomologen Aldehyd herrühren, sondern von einer Säure, die in der nächsten Fraktion von 210—220° größtenteils übergeht und dort sogar in weißlichen Blättchen auskristallisiert. Wie schon erwähnt, beeinträchtigt die Bildung dieser Säure sehr die Ausbeute an p-Methoxyphenylpentadienal und ist auch nicht zu vermeiden, da sie erst bei der Destillation im Kolben selbst entsteht.

Untersuchung der bei der Destillation gebildeten Säure.

Die im Eisbad teilweise zum Erstarren gebrachten Fraktionen über 210° wurden über Glasfilter abgesaugt und auf Ton getrocknet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Weingeist + Wasser (1:3) wurde der Schmelzpunkt von 119/130° auf 136/138° C erhöht. Das nun einheitliche Produkt entfärbte in reinster Soda gelöst Kaliumpermanganatlösung und verbrauchte im Sonnenlicht 2 Br, denn 0,0555 g Säure addierten 0,045 g Brom. Das Äquivalentgewicht wurde zu 201 bestimmt. 0,1142 g Säure verbrauchten 5,40 mm Natronlauge (f = 0,10526).

0,1222 g gaben 0,3109 g CO_2; 0,0776 g H_2O.
69,42% C; 7,1% H.

Für $C_{12}H_{14}O_3$ berechnen sich 69,9% C und 6,8% H.

Diese Ergebnisse ließen auf eine der p-Methoxyhydrocinnamylidenessigsäuren schließen, die mir zu dieser Zeit aber noch nicht bekannt waren. Um die Lage der Doppelbindung näher zu bestimmen, wurden 0,25 g Säure in verd. Kalilauge gelöst und unter Eiskühlung mit 0,5 g $KMnO_4$ ½ Stunde lang oxydiert. Ein wenig überschüssiges $KMnO_4$ wurde mit H_2O_2 entfernt und dann die Lösung vom Manganschlamm abfiltriert. Das Filtrat, in dem einwandfrei Oxalsäure nachgewiesen werden konnte, wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Aus dieser Ätherlösung kristallisierten nach dem Verdunsten zu Sternchen und Büscheln vereinigte Nadeln, die sich gut aus Wasser umkristallisieren ließen. Vom anhaftenden Wasser befreit schmolzen sie bei 99—100° C. Sie erstarrten unter dem Heizmikroskop mit der Methoxyphenylpropionsäure durchaus einheitlich und der Mischschmelzpunkt beider lag bei 101°, dem Schmelzpunkt der reinen p-Methoxyphenylpropionsäure.

Nach dem Ergebnis dieser Oxydation konnte also nur die *α-β* Methoxyhydrocinnamylidenessigsäure vorliegen. In der Tat zeigte diese auch von mir auf anderem Wege dargestellte Säure denselben Schmelzpunkt von 136/138° und erwies sich mit der bei der Destillation aufgetretenen durchaus als identisch. Trotz aller möglichen angewendeten Vorsichtsmaßregeln beim Destillieren konnte die Bildung dieser *α-β* Hydrosäure nicht verhindert werden.

p-Methoxyphenylpentadienal.

Das p-Methoxyphenylpentadienal wurde nicht kristallisiert erhalten, sondern in Form eines dickflüssigen, gelb gefärbten Öls, das den Geruch des Anisaldehyds ganz verloren hat. Mit Alkohol, Äther, Benzol u. a. läßt es sich mischen und ist in diesen Lösungen einigermaßen haltbar, während das reine Öl sich bald an der Luft braun färbt und dann schlecht zu den Reaktionen verwenden läßt. Die Kondensationsreaktionen mit Aminen treten erst nach einiger Zeit ein.

Um die Konstitution des Aldehyds zu bestimmen, wurde er mit Silberoxyd oxydiert. Eine Lösung von 6 g $AgNO_3$ in 200 ccm Wasser wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt, und dann das gebildete Silberoxyd grade durch konz. Ammoniak wieder aufgelöst. Hiermit wurden 0,770 g frisch dargestellter Aldehyd unter Lichtabschluß 24 Stunden lang geschüttelt. Ein Silberspiegel wurde bald sichtbar. Das ausgeschiedene, durch harzige Produkte verunreiinigte Silber wurde abfiltriert, gut mit Wasser und Weingeist ausgewaschen, mit Salpetersäure in Lösung gebracht und als AgCl gefällt und gewogen. Es waren 0,443 g Ag verbraucht, berechnet 0,884 g. 50% des Aldehyds sind also nur oxydiert worden. Aus dem Filtrat schieden sich beim Ansäuern

mit verd. Schwefelsäure schmutzig gelbe Flocken ab, die in Äther aufgenommen wurden. Die aus dieser Lösung gewonnene Säure zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Weingeist die Schmelzpunkte 176° und 215/216°. Der Mischschmelzpunkt mit der p-Methoxycinnamylidenessigsäure lagen bei 176° und 219/220°. Unter dem Heizmikroskop erwiesen sich beide Säuren als identisch. Nach dem Ergebnis dieser Oxydation hatte der gewonnene Aldehyd tatsächlich die Konstitution

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = CH - CHO .$$

2. Kondensationsprodukte mit Aminen.

Die Kondensationsprodukte des Aldehyds mit Aminen wurden ebenso wie die des p-Methoxyzimtaldehyds dadurch hergestellt, daß meistenteils der frisch destillierte Aldehyd mit der alkoholischen Lösung überschüssigen Amins versetzt wurde. Nach dem Anwärmen schieden sich dann beim Erkalten die Kristalle des Kondensationsproduktes in mehr oder minder reiner Form aus. Die Schwierigkeit, einheitliche Derivate des Aldehyds zu erhalten, lag darin, daß wegen der geringen Ausbeuten bald Gemische mit dem Ausgangsaldehyd bald mit einem schon erwähnten höheren Aldehyd auftraten, deren Kondensationsprodukte mit Aminen wohl andere Schmelzpunkte zeigten, bei der Beobachtung unter dem Heizmikroskop aber durchaus einheitlich erschienen.

Die Fraktionen von 205 bis 210° bei 14 mm Druck gaben mit Anisidin Verbindungen, deren Schmelzpunkte bei 192° und 220/21°, einmal sogar bei 193° und 216° lagen. Fraktionen von 202 bis 220° bei demselben Druck gaben mit diesem Amin Produkte, die die Schmelzpunkte 183° und 228° hatten. Hierbei lag also offenbar schon ein Gemisch mit dem höheren Aldehyd vor. Es gelang mir auch, durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol zwei Anisidin-Verbindungen daraus zu isolieren, deren Schmelzpunkte 178° → 250° und 192° → 220° waren. Die letzte ohne Zweifel die des p-Methoxyphenylpentadienals, während bei der ersten die des höheren Aldehyds angereichert war.

Bei den Phenetidinverbindungen zeigten sich genau dieselben Erscheinungen. Die mit einer Fraktion von 205° bis 210° (14 mm) schmolzen bei 167° → 217°, die mit einer von 202° bis 212° (14 mm) bei 154° → 201°. Diese waren also mit p-Methoxyzimtaldehyd verunreinigt. Ebenfalls durch fraktionierte Kristallisation — die Verbindungen des p-Methoxyzimtaldehyds sind in Benzol leichter löslich — wurde dann ein einheitliches Produkt mit den Schmelzpunkten 167° und 217° erhalten.

Dieselben Schwierigkeiten zeigten sich auch bei den Kondensationsprodukten mit anderen Aminen.

Phenylhydrazin.

Durch Vermischen einer Fraktion von 205° bis 210° (14 mm) mit der halben Gewichtsmenge Phenylhydrazin erhielt ich grünlichgelbe Blättchen, die sich aus Benzol umkristallisieren ließen, sich aber an der Luft bald verfärbten. Sie schmolzen bei 174° → 183° unter Dunkelfärbungen und geringer Zersetzung und zeigten eine enant. kr.-fl. Schlierenphase. König[1]) gibt in einer Anmerkung als Schmelzpunkt des Phenylhydrazons 168° an.

p-Anisidin.

Dieselbe Fraktion und p-Anisidin gab aus Benzol kristallisierende gelbe Blättchen, deren Schmelzpunkte, wie oben angegeben, 192° und 219/220° waren. Sie zeigten ebenfalls eine enant. kr.-fl. Schlierenphase und erstarrten wieder kristallin fest.

0,1364 g gaben 0,3890 g CO_2, 0,0812 g H_2O.
77,8% C; 6,6% H.
Berechnet für $C_{19}H_{19}O_2N$: 77,8% C; 6,5% H.

p-Phenetidin.

Gelbe Blättchen, die aus Benzol umkristallisiert, die Schmelzpunkte 167° → 217° zeigten, mit einer enant. kr.-fl. Schlierenphase. Die Produkte, deren Schmelzpunkte bei 157 → 230° lagen, zeigten zwei feste Phasen beim Erstarren zum Unterschied von der reinen Aldehydverbindung.

0,1221 g gaben 0,3492 g CO_2; 0,0751 g H_2O.
78,0% C; 6,9% H.
Berechnet für $C_{20}H_{21}O_2N$: 78,17% C; 6,84% H.

Amidoazobenzol.

Die aus Benzol umkristallisierten orangefarbigen Blättchen zeigten eine enant. kr.-fl. Schlierenphase von sehr großem Existenzgebiet. Der zweite Schmelzpunkt lag bei 174°, der obere war nicht erkennbar, da die Substanz beim Erhitzen ganz dunkelbraun wurde.

0,1202 g gaben 0,3445 g CO_2; 0,0656 g H_2O.
78,2% C; 6,1% H.
0,1537 g gaben 0,4417 g CO_2; 0,0838 g H.
78,4% C; 6,1% H.
0,0802 g gaben bei 18° und 745 mm 8,15 ccm Stickstoff: 11,67% N.

[1]) B. **58**, 1284 [1925].

Berechnet für $C_{24}H_{21}ON_3$:
78,47% C; 5,71% H; 11,45% N.

Anilin.

Aus Benzol umkristallisierbare hellgelbe Blättchen, deren Schmelzpunkte 125° und 135° sind, zeigen eine enant. kr.-fl. Schlierenphase; erstarren krist. fest.

p-Toluidin.

Hellgelbe Blättchen, die aus Benzol umkristallisiert bei 133° und 180° schmelzen. enant. kr.-fl.; erstarren krist. fest.

β-Naphtylamin.

Gelbe Blättchen, deren Schmelzpunkte nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 162° und 200° liegen; enant. kr.-fl.; erstarren krist. fest.

Die Kondensationsversuche der Fraktion 205—215° (14 mm) mit Cyclohexanon und Aceton ergaben nur harzige Produkte, die nicht zum Kristallisieren zu bringen waren.

Ebenso erfolglos verlief auch die Kondensation des Aldehyds mit Malonsäure. 2,0 g Aldehyd wurden mit 2,0 g Malonsäure, 1 ccm konz. Ammoniak (s = 0,925) und 4 ccm Alkohol ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei keine CO_2-Entwicklung beobachtet werden konnte. Das Reaktionsprodukt wurde in eiskalte verd. Natronlauge gegossen, filtriert, und mit verd. Schwefelsäure in Form von rotgelben Flocken abgeschieden. Diese blieben beim Kühlen mit Eis noch fest, wurden aber beim Absaugen schon klebrig und schließlich ölig. Alle Kristallisationsversuche scheiterten. Ich erhielt nur ölige Produkte, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zu einem spröden Harz erstarrten, das in Soda löslich war. Um eine CO_2 Abspaltung vorzunehmen, wurden 1,0 g der harzigen Säure mit 2,0 g Essigsäureanhydrid im Ölbad auf 125° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und aufgekocht. Beim Abkühlen schieden sich neben ganz wenigen gelben Flocken, deren Schmelzpunkt 186° war, nur harzige Produkte ab, die ebenfalls nicht zum Kristallisieren zu bringen waren. Ebenso erfolglos verliefen die Kondensationen, bei denen ich Eisessig oder Pyridin als Kondensationsmittel benutzte, wobei beim Erwärmen über 80° C schon eine CO_2 Entwicklung eintrat.

Bei der nochmaligen Destillation von Nachläufen aus der Herstellung des p-Methoxyzimtaldehyds und des p-Methoxyphenylpentadienals gewann ich Fraktionen, die zwischen 210—225° bei 9—12 mm Druck übergingen und mit Aminen Kondensationsprodukte gaben, deren Schmelzpunkt ganz verschieden von denen der

Derivate des p-Methoxyphenylpentadienals waren. So kristallisierte aus derartigen Fraktionen nach längerer Zeit eine Anisidinverbindung mit den Schmelzpunkten 213° und 310°. Doppelbrechende, hellgelbe Blättchen mit enant. kr.-fl. Schlierenphase, die ohne Unterkühlung wieder erstarrten. Das Produkt mit Phenetidin hatte die Schmelzpunkte 191° und 294°, das mit Amidoazobenzol 205° und ca. 340°, wobei der obere Punkt wieder schwer erkennbar war. Beide Körper zeigten eine enant. kr.-fl. Schlierenphase, der letzte noch eine zähe kr.-fl. Phase, die beim Abkühlen Stäbchen-, Pockenbildung und deutliche Schichtung wies.

Von diesen Verbindungen wurde leider so wenig erhalten, daß sie nicht analysiert werden konnten. Auffallend daran war die viel hellere Farbe dieser Derivate als die der entsprechenden des p-Methoxyphenylpentadienals. Von dem Anisidinprodukt addierten 0,0589 g 0,0355 g Brom, was 2,15 Br entspräche. Ein anderes Anisidinkondensationsprodukt (Schmelzp. 180° → 232°) addierte 4,35 Br, während der Abkömmling des p-Methoxyphenylpentadienals 5,7 Br aufnahm. Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Verbindung 180° → 232°, wie auch weiter oben schon erwähnt wurde, wohl ein Gemisch des p-Methoxyphenylpentadienals mit dem im Nachlauf aufgetretenen Aldehyd ist.

Vorliegende Arbeit wurde von Februar 1925 bis Dezember 1926 im Chemischen Institut der Universität Halle ausgeführt.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. D. Vorländer, der mich bei der Ausführung der Arbeit stets in der liebenswürdigsten Weise unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank.

Lebenslauf.

Am 21. Februar 1903 wurde ich als Sohn des Rentmeisters Otto Gieseler in Warsleben (Prov. Sachsen) geboren. Ich besuchte die Mackensenschule zu Bitterfeld, die ich im März 1921 mit dem Reifezeugnis verließ. Vom S.-S. 1921 an studierte ich in Halle Chemie und legte die beiden Verbandsexamen im Januar 1924 und im Januar 1925 ab.

Meine Lehrer waren: Aubin, Brodnitz, Conrad, Erdmann †, Frischeisen-Köhler †, Grünfeld, Grüttner, Gutzmer, Hett, Karsten, Mie, Schmidt, Stieve, Tubandt, Vorländer, Walther, Weitz, Wittsack, v. Wolff und Ziehen.